

(19)



(11)

EP 2 314 442 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.04.2011 Patentblatt 2011/17

(51) Int Cl.:
B29C 55/00 *(2006.01)* **B41M 5/00** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **09173921.9**

(22) Anmeldetag: **23.10.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA RS

(71) Anmelder: **Rhein Chemie Rheinau GmbH
68219 Mannheim (DE)**

(72) Erfinder:

- **Schröder, Adreas Dr.
69221 Dossenheim (DE)**

- **Meenenga, Vincenza
68723 Schwetzingen (DE)**
- **Säwe, Martin Dr.
69488 Birkenau (DE)**

(74) Vertreter: **Siegers, Britta
Lanxess Deutschland GmbH
LIP Intellectual Property Rights
Gebäude Q 18
51369 Leverkusen (DE)**

(54) **Vernetzerbatches, enthaltend markierende Substanzen, neue vernetzbare Kautschukmischungen und ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft neue Vernetzerbatches, enthaltend markierende Substanzen, neue vernetzbare Kautschukmischungen und ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

EP 2 314 442 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Vernetzerbatches, enthaltend markierende Substanzen, neue vernetzbare Kautschukmischungen und ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

[0002] Aus PCT/EP2009/058041 ist bekannt, Vernetzerbatches separat herzustellen, um dies den diskontinuierlich hergestellten Kautschukmischungen kontinuierlich zuzuführen. Dieses Verfahren hat zwar den Vorteil, dass so Kautschukmischungen praktikabler und leistungsfähiger hergestellt werden können, allerdings ist nicht oder - wenn überhaupt - nur offline nachweisbar, wie gut der Vernetzerbatch in der Kautschukmischung verteilt ist.

[0003] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Vernetzerbatches bereitzustellen, mit denen eine Online-, vorzugsweise auch noch eine Inline-Detektion zur Bestimmung der Güte der Verteilung des Vernetzerbatches möglich ist.

[0004] Die dieser Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe konnte durch Vernetzerbatches gelöst werden, die markierende Substanzen enthalten.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Vernetzerbatches, enthaltend markierende pulverförmigen Substanzen mit einer Dichte größer 2 g/cm^3 .

[0006] Als markierende pulverförmige Substanz im Sinne der Erfindung wird vorzugsweise mindestens eine Verbindung ausgewählt aus den folgenden Gruppen:

- der Alkali- und Erdalkaliverbindungen, besonders bevorzugt Aluminate, Halogenide, Sulfate, Silikate, Carbonate, Oxide und/oder Sulfide des Cäsiums, Calciums, Strontiums und/oder des Bariums, ganz besonders bevorzugt Bariumsulfat, Bariumoxid, Bariumsulfid und/oder Bariumsilikat und/oder Strontiumaluminate, besonders bevorzugt mit seltenen Erden dotierte Strontiumaluminate,
- der Verbindungen der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise der zweiten bis vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Zinkoxid, Zinksulfid, Titandioxid und/oder Zirkondioxid,
- der Verbindungen der Seltenen Erden, wie z.B. Cer-oxide und/oder Gadoliniumoxide,
- der Schwermetallpulver, wie z.B. Carbonyleisenpulver, besonders bevorzugt Edelmetallpulver wie z.B. Tantalpulver, Wolframpulver, Goldpulver, Platinpulver und/oder Iridiumpulver,
- der gecoateten Metallpulver und/oder deren Verbindungen, wie z.B. phosphatiertes oder mit Siliziumdioxid gecoatetes Eisenpulver,
- der Bleiverbindungen, besonders bevorzugt Bleioxide und/oder Bleisulfide,
- der anorganischen Bismutverbindungen, besonders bevorzugt Bismutoxide sowie Bismutsulfide,
- der Wolframverbindungen, besonders bevorzugt Wolframate, Wolframoxide und/oder-Wolframsulfide,

de,

- der Metall-Carbide, besonders bevorzugt Wolframcarbide und/oder
- der natürlich vorkommenden Mineralien, wie z.B. Antimonit, Apatit, Albit, Argentit, Anglesit, Arsenkies, Baryt, Bleiglanz, Cassiterit, Dolomit, Feldspat, Flussspat, Molybdänglanz, Muskovit, Montmorillonit, Monazit, Magensit, Korund, Kryolith, Pyrit, Quarz, Rutil, Scheelit, Speerylith, Strontianit, Tamntalit, Uraninit, Vanadinit, Wismut, Wolframit, Wollastonit, Willemit, Zinnober und/oder Zirkon.

[0007] Als markierende Substanzen sind anorganische Verbindungen bevorzugt.

[0008] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Einsatz von oxidationsbeständigen Verbindungen bevorzugt, wobei besonders bevorzugt ist, wenn diese gecoatet sind.

[0009] Ebenfalls bevorzugt ist der Einsatz einer Kombination von Verbindungen aus den vorgenannten Gruppen. Unter dem Begriff Kombination ist dabei sowohl eine Kombination aus Verbindungen aus den einzelnen Gruppen oder auch innerhalb der vorgenannten Gruppen sowie eine Kombination daraus umfasst.

[0010] Es handelt sich dabei um handelsübliche Substanzen. Das Coating der Pulver erfolgt nach den, dem Fachmann geläufigen Verfahren.

[0011] Alle diese markierenden Substanzen weisen vorzugsweise eine Dichte von mindestens $3,5$ bis 25 g/cm^3 auf, besonders bevorzugt größer $7,5 \text{ g/cm}^3$, ganz besonders bevorzugt größer 10 g/cm^3 .

[0012] Bevorzugt sind dabei markierende pulverförmigen Substanzen mit einer Teilchengröße von $0,1 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ besonders bevorzugt von $1 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$.

[0013] Der Begriff pulverförmig umfasst dabei alle bei Temperaturen unterhalb von 130°C festen vorgenannten Substanzen.

[0014] Der Anteil an markierenden Substanzen beträgt vorzugsweise weniger als $50 \text{ Gew.}\%$, bevorzugt bei weniger als $10 \text{ Gew.}\%$, besonders bevorzugt weniger als $5 \text{ Gew.}\%$, bezogen auf den Vernetzerbatch.

[0015] Die markierenden Substanzen eignen sich dabei vorzugsweise für die Detektion mittels Ultraschall, wobei auch andere Meßmethoden, wie z.B. RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse), NIR (Nahinfrarotspektroskopie), LIPS (Laser-Induzierte Plasma Spektroskopie), Terahertz-Spektroskopie, UV/VIS-Spektroskopie nicht ausgeschlossen sind.

[0016] Der Begriff Vernetzerbatch umfasst dabei eine Abmischung von mindestens einem Vernetzungsmittel und gegebenenfalls weiteren Additiven.

[0017] Der erfindungsgemäße Vernetzerbatch enthält dabei zudem mindestens ein Vernetzungsmittel.

[0018] Vernetzungsmittel im Sinne der Erfindung sind:

Netzknotenbildner, wie z.B.

- Schwefel (löslich oder unlöslich) und/oder

Schwefelspender, wie z.B. Dithiomorpholine (DTDM), Tetramethylthiuramdisulphide (TMTD), Tetraethylthiuramdisulphid (TETD), Dipentamethylthiuramterarsulphide (DPTT), und/oder

- Peroxide, wie z.B. Di-tert-Butyl-Peroxide, Di-(tert-Butyl-Peroxy-Timethyl-Cyclohexane, Di-(tert-Butyl-Peroxy-Isopropyl)benzene, Dicumyl Peroxide, Dimethyl-Di(tert-Butyl-Peroxy) Hexine, Butyl-Di-(tert-Butyl-Peroxy-)Valerate,

[0019] Beschleuniger, wie z.B.

- Carbamate bzw. Triazine, wie z.B. Hexamethylen-diamin-carbamate (HMDC), organische Triazine,
- Thiazole, wie z.B. 2-Mercapto-benzothiazol (MBT), Zink-mercaptobenzothiazol (ZnMBT), Thiadiazole (TDD),
- Sulfenamide, wie Cyclohexyl-benzothiazol-Sulphenamide (CBS), Di-benzothiazyl-disulphid (MBTS), Butyl-benzothiazole-Sulphenamide (TBBS), Dicyclohexyl-Benzothiazol-Sulphenamid (DCBS), 2-(4-Morpholinylmercapto)-benzothiazol (MBS),
- Thiurame, wie Tetramethyl-thiuram-monosulphid (TMTM), Tetraethyl-thiuram-disulphid (TETD), Tetramethyl-thiuram-disulphid (TMTD), Tetraethyl-thiuram Disulphid (TETD), Dipentamethylene-Thiuram-Tetra(Hexa)-Sulphid (DPTT),
- Dithiocarbamate, wie z.B. Zn-Dimethyldithiocarbamate (ZDMC), Cu-Dimethyldithiocarbamate, Bi-Dimethyldithio-carbamate, Zn-Diethyldithiocarbamate (ZDEC), Tellurium-diethyldithio-carbamate (TDEC), Zn-Dibuthyldithiocarbamate (ZDBC), Zn-Ethyl-Phenyl-Dithiocarbamate (ZEPC), Zn-Dibenzyl-Dithiocarbamate (ZBEC), Ni-Dibuthyl-Dithiocarbamate (NBC),
- Thiophosphat- und Dithiophosphat, wie z.B. Zink-O, O-di-n-butyl-dithiophosphat (ZBDP), Zink-O-butyl-O-hexyl-dithiophosphat, Zink-O,O-diisooctyl-dithiophosphat (ZOPD), Dodecylammonium-diisooctyl-dithiophosphat (AOPD), wie z.B. die Rhenogran®-Typen ZDT, ZAT, ZBOP der Firma Rhein Chemie Rheinau GmbH
- Harnstoff/Thioharnstoffe, wie z.B. Ethylenthioharnstoff (ETU), N,N,N'-Tetramethylthioharnstoff (TMTU), Diethylthioharnstoff (DETU), Dibutylthioharnstoff (DBTU), 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Diuron) etc., und/oder
- Guanidine, wie z.B. Diphenylguanidin (DPG) und/oder N',N-di-ortho-tolyl-Guanidin (DOTG) und die Guanidine-frei Ersatzbeschleuniger, wie Rhenogran® XLA 60 Verzögerer, wie z.B.
- N-Nitrosodiphenylamin, N-Cyclohexylthiophthalimid (CPT), wie z.B. Vulkanent® G, Sulfonamidderivate (wie z.B. Vulkanent® E/C), Phthalsäureanhydrid (Vulkanent® B/C), wobei die Vulkanent®-Typen beider der Firma Lanxess Deutschland GmbH er-

hältlich sind, sowie Benzoessäureanhydrid,

[0020] Vernetzungsaktivatoren, wie z.B.

- Metalloxide, wie z.B. ZnO, MgO, PbO, CaO als anorganische Aktivatoren.

[0021] Bei allen vorgenannten Produkten handelt es sich um handelsübliche Produkte.

- [0022]** Dabei ist es bevorzugt, Mischungen verschiedener Vernetzungsmittel, wie Schwefel, Schwefelspender, Peroxide oder andere Vernetzer, Beschleuniger wie Dithiocarbamate, Thiurame, Thioharnstoffe, Mercapto-beschleuniger, Sulfenamide, Thio- und Dithio-Phosphate, Guanidine Metalloxide, Fettsäuren und/oder Weichmacher einzusetzen.

[0023] Dabei ist eine Mischung aus Vernetzungsmitteln bevorzugt, deren Schmelzpunkt unterhalb von 120°C, besonders bevorzugt unterhalb von 100°C liegt, wie z.B. eine Mischung aus Schwefel, CBS (Cyclohexyl-Benzothiazyl-Sulfenamid) sowie MBTS (Methylbenzothiazyl-disulfid).

[0024] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der erfindungsgemäße Vernetzerbatch zusätzlich Binder, Stabilisatoren und/oder Füllstoffe, Weichmacher sowie weitere Hilfsmittel.

[0025] Der Anteil dieser zusätzlichen Bestandteile, wie Binder, etc. liegt vorzugsweise bei weniger als 30 %, bezogen auf den Vernetzerbatch.

- [0026]** Als Binder werden vorzugsweise solche Polymere ausgesucht, deren Schmelzpunkte, Kristallinität und/oder Oberflächenstrukturen denen der Kautschukmischung ähneln, um so das Mischen zu verbessern, also um ein homogenes Mischergebnis schnell zu erhalten.

- [0027]** Als Polymere eignen sich insbesondere Naturkautschuk (NR), Isoprenkautschuk (IR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Butadienkautschuk (BR), Isopren-isobutylene-Kautschuk (IIR), Polychloroprenkautschuk (CR), Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR), hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR), carboxylierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (XNBR), hydrierter carboxylierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HXNBR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPM), Fluorkautschuk (FKM), Perfluorierter Fluorkautschuk (FFKM), Acrylat-Ethylen-Kautschuk (AEM), Acrylatkautschuk (ACM), Ethylen-Methylen-Acrylatkautschuk (EMA), chloriertes Polyethylen, chlor-sulfoniertes Polyethylen, Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVA), Siliconkautschuk, Fluor-Silicon-Kautschuk, Ethylen-Epichlorhydrin Kautschuk (ECO), Epichlorhydrin-Kautschuk (CO) und/oder Polyurethan-Kautschuk (PU).
- [0028]** Stabilisatoren im Sinne der Erfindung sind z.B. verfärbende und nicht verfärbende Alterungsschutzmittel, wie z.B. Paraphenylendiamine, Isopropylphenylparaphenylendiamin (IPPD), Para-Phenyl-Diamin (6PPD), N,N-ditoly-p-phenylendiamine (DTPD), etc., Amine, wie z.B. Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ),

(Phenyl)amine]-1,4-naphthalendion (PAN), Bis(4-octylphenyl)amin (ODPA), styrolisiertes Diphenylamin (SDPA), etc.),

[0029] Mono- und Bisphenole, wie z.B. 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol(BPH), 2,2'-Isobutyli-
den-bis-(4,6-dimethyl-phenol) (NKF), 2,2'-Dicyclo-pen-
tadienyl-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol) (SKF), 2,2'-
Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexyl-phenol (ZKF), 2,6-
Di-tert.-butyl-p-kresol (BHT), substituiertes Phenol (DS),
styrolisierte Phenole (SPH), Mercatpbenzimidazole, wie
z.B. 2-Mercaptobenzimidazol (MBI), 2-Mercaptomethyl-
benzimidazole (MMBI), Zink-4- und -5-methyl-2-mercap-
to-benzimidazole (ZMMBI), etc., Olefine, paraffinische
und/oder aromatische Weichmacher. Die Zusammen-
setzung wird dabei auf das gewünschte Endprodukt ab-
gestimmt.

[0030] Füllstoffe im Sinne der Erfindung sind z.B. ins-
besondere helle anorganische Füllstoffe, wie z.B. Glim-
mer, Kaolin, Kieselerde, Kieselsäure, Kreide, Talkum,
Kohlenstoff-Füllstoffe, wie z.B. Ruß, Graphit, Carbon Na-
notubes und/oder magnetische Füllstoffe wie Carbonyl-
Eisenpulver.

[0031] Weichmacher im Sinne der Erfindung sind z.B.
langkettige Ester oder Ether oder Mineralöle (paraffini-
schen, naphthenische oder synthetische Öle).

[0032] Hilfsmittel im Sinne der Erfindung sind z.B. Di-
spergierhilfsmittel, wie z.B. Fettsäuren, Stearinsäure
und/oder Ölsäure.

[0033] Bevorzugt weist dabei der Vernetzungsbatch
die folgende Zusammensetzung auf:

Zinkoxid (ca. 10% bis 50%), Schwefel, CBS (Cyclo-
hexyl-Benzothiazyl-Sulfenamid, ca. 10% bis 30%)
und/oder MBTS (Methylbenzothiazyl-disulfid, ca.
10% bis 30%), und/oder ZBOP (ca. 10 bis 30%),
EPDM/EPM, EVA und/oder Weichmacher (ca. 20%)
zusammen mit mindestens einer markierenden pul-
verförmigen Substanz (ca. 10%), wobei sich die An-
gaben auf Gewichtsprozente beziehen und die Sum-
me der eingesetzten Komponenten 100% beträgt.

[0034] Diese Mischung hat einen gegenüber den Ein-
zelkomponenten deutlich erniedrigten Schmelzpunkt
von weniger als 100°C, wobei der Schmelzpunkte der
Einzelkomponenten wie folgt sind: Schwefel (Schmelz-
punkt: ca. 115°C), CBS (Schmelzpunkt: ca. 100°C) und
MBTS (Schmelzpunkt: ca. 180°C).

[0035] Demnach sind diese als Einzelkomponenten
bei T < 100°C deutlich schlechter verarbeitbar.

[0036] Die erfindungsgemäßen Vernetzerbatches las-
sen sich dabei herstellen, in dem die Vernetzungsmittel
mit den markierenden Substanzen, und gegebenenfalls
zusätzlich Binder, Stabilisatoren und/oder Füllstoffe so-
wie gegebenenfalls weiteren Hilfsmittel bei Temperatu-
ren ≤ 100°C miteinander vermischt werden. Idealerweise
geschieht dies so, dass keine Reaktion der Vernetzungs-
mittel während des Vermischens stattfindet.

[0037] Auf diese Weise kann problemlos eine sehr ho-

mogene Mischung der Vernetzungsmittel mit den mar-
kierenden Substanzen und gegebenenfalls weiteren Zu-
satzstoffen und Hilfsmitteln hergestellt werden. Dabei
können alle üblichen Mischaggregate, wie Innenmischer,
Extruder, Doppelschneckenextruder oder ähnliches ein-
gesetzt werden.

[0038] Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemä-
ßen Vernetzerbatches, wonach das Vernetzungsmittel
mit den markierenden Substanzen, und gegebenenfalls
zusätzlich Binder, Stabilisatoren und/oder Füllstoffe so-
wie gegebenenfalls weiteren Hilfsmittel bei Temperatu-
ren ≤ 100°C miteinander vermischt werden.

[0039] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind
vernetzbar Kautschukmischungen, enthaltend die er-
findungsgemäßen und oben beschriebenen Vernetzerbat-
ches.

[0040] Bei der vernetzbaren Kautschukmischungen
im Sinne der Erfindung handelt es sich um Grundm-
schung, die Kautschuk enthält. Diese umfasst Polymere
und deren Verschnitte, die nach Vernetzung elastische
Eigenschaften aufweisen, wie z.B. Naturkautschuk (NR),
Isoprenkautschuk (IR), Styrol-Butadien-Kautschuk
(SBR), Butadienkautschuk (BR), Isopren-Isobutylen-
Kautschuk (IIR), Polychloroprenkautschuk (CR), Acryl-
nitril-Butadien-Kautschuk (NBR), hydrierten Acrylnitril-
Butadien-Kautschuk (HNBR), carboxylierten Acrylnitril-
Butadien-Kautschuk (XNBR), hydrierten carboxylierten
Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HXNBR), Ethylen-Pro-
pylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Ethylen-Propylen-Kau-
tschuk (EPM), Fluorkautschuk (FKM), perfluorierten
Fluorkautschuk (FFKM), Acrylat-Ethylen-Kautschuk
(AEM), Acrylatkautschuk (ACM), chloriertes Polyethy-
len, chloresulfoniertes Polyethylen, Ethylen-Vinylacetat-
Kautschuk (EVA), Siliconkautschuk, Fluoro-Silicon-Kau-
tschuk, Ethylen-Epichlorhydrin Kautschuk (ECO), Epich-
lorhydrin-Kautschuk (CO) und/oder Polyurethan-Kau-
tschuk (PU).

[0041] Weitere Bestandteile der vernetzbaren Kau-
tschukmischungen sind insbesondere helle anorgani-
sche Füllstoffe, wie z.B. Glimmer, Kaolin, Kieselerde,
Kieselsäure, Kreide, Talkum, Kohlenstoff-

[0042] Füllstoffe, wie Ruß, Graphit, Carbon Nanotubes
und/oder magnetische Füllstoffe wie Carbonyl-Eisenpul-
ver, Eisenoxide und/ oder verfärbende und nicht verfär-
bende Alterungsschutzmittel, wie Paraphenyldiamine
(Isopropylphenylparaphenyldiamin/ (IPPD), Para-
Phenyl-Diamin (6PPD), N,N-ditolyl-p-phenyldiami-
ne (DTPD), etc.), Amine (Trimethyl-1,2-dihydrochinolin
(TMQ), [Phenyl)amine]-1,4-naphthalendion (PAN), Bis
(4-octylphenyl)amin (ODPA), styrolisiertes Diphenyl-
amin (SDPA), etc.), Mono- und Bisphenole, wie z.B. die
Vulkanox-Typen 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.bu-
tylphenol (BPH), 2,2'-Isobutyli-den-bis-(4,6-dimethylphe-
nol) (NKF), 2,2'-Dicyclo-pentadienyl-bis-(4-methyl-6-
tert.-butyl-phenol) (SKF), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-
cyclohexyl-phenol (ZKF), 2, 6-Di-tert.-butyl-p-kresol
(BHT), substituiertes Phenol (DS), styrolisierte Phenole
(SPH), Mercatobenz-imidazole (2-Mercaptobenzimida-

zol (MBI), 2-Mercaptomethylbenzimidazole (MMBI), Zinc-4- und -5-methyl-2-mercapto-benzimidazol- (ZMMBI), etc.) und Olefine und/oder paraffinische und aromatische Weichmacher, Dispergierhilfsmittel sowie gegebenenfalls einen Teil der Vernetzungsmittel (wie z.B.: Zinkoxid).

[0043] Da die Vernetzungsmittel bereits homogen miteinander vermischt sind, wird durch die kontinuierliche Zudosierung eine homogene Verteilung der Vernetzungsmittel in der Grundmischung erleichtert. Insgesamt kann so die Gefahr vermindert werden, dass die angestrebte kontinuierliche Herstellung in der Praxis an dem Mischen der Grundmischung mit den Vernetzungsmitteln scheitert.

[0044] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer vernetzbaren Kautschukmischung, wonach der erfindungsgemäße Vernetzerbatch kontinuierlich mit einer diskontinuierlich hergestellten Grundmischung, die Kautschuk enthält, vermischt wird.

[0045] Der Herstellung der Grundmischung erfolgt nach den, dem Fachmann geläufigen Verfahren, wie diese beispielsweise beschrieben sind in PCT/EP2009/058041.

[0046] In diese diskontinuierlich hergestellte Grundmischung wird dann kontinuierlich der Vernetzerbatch zudosiert und die fertige Mischung wird dann kontinuierlich extrudiert.

[0047] Dabei beträgt vorzugsweise der Anteil an Vernetzerbatch, bezogen auf die vernetzbaren Kautschukmischung, weniger als 10 Gew%.

[0048] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Vernetzerbatch kontinuierlich mit der Grundmischung vermischt, was eine bevorzugte Ausführungsform darstellt. Dies kann z.B. mittels gravimetrischer Dosieraggregate mit integrierter Dosierdifferenzialwaage z.B. der Firma Brabender erfolgen.

[0049] In einer Ausführungsform der Erfindung wird der Vernetzerbatch mit hohem Druck in die Grundmischung eingebracht, die dabei insbesondere vergleichsweise drucklos gefördert wird. Ein hoher Druck im Sinne der vorliegenden Erfindung beträgt insbesondere mehrere 10 bar, vorzugsweise wenigstens 50 bar, besonders bevorzugt wenigstens 100 bar. Hierdurch wird erreicht, dass allein aufgrund des hohen Zufuhrdrucks sofort Vernetzungsbatch in der Grundmischung durch Verwirbelung verteilt werden, was dazu beiträgt, dass schnell eine homogene Mischung hergestellt wird.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Vernetzungsmittel für das Vernetzen einer Mischung mit einem hohem Druck von vorzugsweise wenigstens 50 bar in eine Grundmischung gepumpt, die Kautschuk enthält, und wird anschließend die Grundmischung mit den Vernetzungsmitteln in einer Mischvorrichtung gemischt.

[0051] Vorzugsweise wird die Grundmischung in einem Extruder mit vorzugsweise nur einer Welle transportiert, während die Vernetzungsmittel mit hohem Druck

in die Grundmischung gepumpt werden. Durch den großen Druckunterschied entsteht eine Verwirbelung. Ein weiteres Vermischen mit Hilfe des Extruders kann entsprechend verkürzt werden.

[0052] In einer Ausführungsform der Erfindung werden die Vernetzungsmittel mit einer Zahnradpumpe in die Grundmischung gepumpt. Mit Hilfe einer Zahnradpumpe kann einerseits der gewünschte hohe Druck erzeugt und andererseits geeignet dosiert zugeführt werden.

[0053] Gegenstand der Erfindung sind auch vernetzbaren Kautschukmischungen erhältlich nach dem vorgenannten erfindungsgemäßen Verfahren.

[0054] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Vernetzerbatches zur Kontrolle der Verteilung der Vernetzungsmittel in der Kautschukmischung, wobei die Güte der Verteilung vorzugsweise mittels Ultraschall gemessen wird, wobei auch andere Meßmethoden, wie z.B. RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse), NIR

[0055] (Nahinfrarotspektroskopie), LIPS (Laser-Induzierte Plasma Spektroskopie), Terahertz-Spektroskopie, UV/VIS-Spektroskopie nicht ausgeschossen sind.

[0056] Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne dabei limitierend zu wirken.

Ausführungsbeispiele:

[0057]

Dabei wurden folgende Stoffe eingesetzt:

SMR 10 = Naturkautschuk (Standard Malaysian Rubber SMR 10),
 N550 = Ruß der Firma Evonik Degussa AG,
 Vivatex 500 = ein Mineralöl (TDAE-Ö1) als Weichmacher,
 Dutral CO 054 = ein Ethylen-Propylen-Dienpolymer der Firma EniChem SpA,
 Zinkoxid Weissiegel, erhältlich bei der Firma Brüggemann,
 Schwefelpulver, erhältlich bei der Firma Brüggemann,
 MBTS = Di(benzothiazol-2-yl)disulfid, erhältlich unter dem Namen Vulcacit® DM/C bei der Firma Lanxess Deutschland GmbH,
 Rhenocure® ZBOP/S von Rhein Chemie Rheinau GmbH,
 paraffinische Weichmacher (Spindelöl R2, der Firma Shell AG),
 PL Pigment MHG-4E und PL Pigment MHG-4B = dotierte Strontiumaluminat (SrAl_2O_4 : $\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+2}, \text{B}_{+3}$), erhältlich bei der Firma LanXi MinHui Photoluminescent Co., Ltd.
 Sicopal Schwarz K0095 = Chromeisenoxid, erhältlich bei der Firma BASF AG,
 5,2 g/ml, Hostasol Yellow 3G = fluoreszierenden Naphthalimid, erhältlich bei der Clariant AG,
 Hostasol Red 5B = Thioindigoid Colorant, er-

hältlich bei der Clariant AG.

[0058] Angaben in phr betreffen Angaben in Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Kautschuk

Ausführungsbeispiel 1:

[0059] Eine granuliert Kautschukmischung KM mit einer Mooney-Viskosität ML 1+4 (100°C) = 60 MU, bestehend aus 100 phr Naturkautschuk SMR 10, 55 phr Furnaceruß N550, 5 phr Weichmacher (Vivatec 500) und 1 phr Stearinsäure, wurden mit einem Einwellenextruder (Kompaktextruder der Firma Brabender) bei T = 90°C mit 60 U/min extrudiert. Der Durchsatz betrug ca. 1 kg/h. Der Extruderstreifen war ca. 5 cm breit und 4 mm dick. Die Messdüse war mit zwei Ultraschallwandlern der Firma Krautkrämer ausgerüstet. Die mittlere Frequenz des Schallgebers betrug 5 MHz. Es wurde die Amplitudendämpfung während der Extrusion des Extruderstreifens zwischen dem Ultraschallgeber und dem Ultraschallempfänger im Puls-Transmission-Verfahren ermittelt. Der Abstand zwischen Ultraschallgeber und -empfänger betrug dabei 4 mm. Es wurden zwei Messungen mit einer unterschiedlichen Dosierung des Vernetzerbatches VB 1 durchgeführt.

[0060] In Abb. 1 ist der zeitliche Verlauf des Ultraschallsignals (Dämpfung) über alle 2 Messungen wiedergegeben. Die Variation (Drift der Basislinie) während der Extrusion der Kautschukmischung ist geringfügig < 20 m⁻¹. Das Grundrauschen der Basislinie beträgt ca. 1 m⁻¹.

[0061] Zusätzlich zur Kautschukmischung wurden ca. 3,2 g des erfindungsgemäßen Vernetzerbatches VB 1 (Dichte = 1,75 g/ml) bestehend aus 100 phr EPM (Dutral CO 054 von EniChem SpA), 233 phr Zinkoxid Weissiegel mit einer Dichte von 5,6 g/ml (Brüggemann), 100 phr Schwefelpulver, 100 phr MBTS (Vulcacit® DM/C Lanxess Deutschland GmbH), 53 phr eines Dithiophosphatbeschleunigers (Rhenocure ZBOP/S von Rhein Chemie Rheinau GmbH) sowie 33 phr eines paraffinischen Weichmachers (Spindelöl R2, Shell) zugefüttert (Pulseingabe). Die Mischwirkung des Einwellenextruders ist gering, was sich dadurch zeigt, dass ein steil ansteigendes und sofort wieder abfallendes Antwortsignal nach Zugabe des Vernetzerbatches VB1 in Peakform bei t = 3 min. detektiert. Die Peakhöhe beträgt ca. 100 m⁻¹. Das Antwortsignal ist auf die Änderung der Dämpfungseigenschaften aufgrund der geänderten Zusammensetzung des Extruderstreifens (Zugabe des Vernetzerbatches VB1) zurückzuführen.

[0062] Bei Zugabe von ca. 1,6 g des erfindungsgemäßen Vernetzerbatches VB 1 wird wieder ein intensiveres Signal bei t = 18 min. detektiert. Die Peakhöhe beträgt wieder ca. 100 m⁻¹. Aufgrund der geringeren Zugabemenge des Vernetzerbatches VB 1 ist die Halbwertsbreite des Peaks dabei schmaler als diejenige des Peaks bei t = 3 min (Zugabe von 3 g CB1). Zudem liegt die Basislinie etwas höher.

[0063] Die Messungen zeigen, dass mit Hilfe der Ultraschalltechnik der erfindungsgemäße Vernetzerbatch VB1 detektiert werden kann.

Ausführungsbeispiel 2:

[0064] Entsprechend Ausführungsbeispiel 1 wurde die Kautschukmischung KM mit einer Mooney-Viskosität ML 1+4 (100°C) = 60 MU bestehend aus 100 phr Naturkautschuk SMR 10, 55 phr Furnaceruß N550, 5 phr Weichmacher (Vivatec 500) und 1 phr Stearinsäure extrudiert. Das Extrudat wurde wie in Ausführungsbeispiel 1 mit den Ultraschallwandlern analysiert.

[0065] Zu der Kautschukmischung KM wurde der erfindungsgemäße Vernetzerbatch VB2 in den nachstehend aufgeführten Mengen wie in Ausführungsbeispiel 1 zugefüttert (Pulszugabe). Der Vernetzerbatch VB2 besteht aus den in Ausführungsbeispiel 1 genannten Bestandteilen 100 phr EPM Dutral CO 054 von EniChem SpA, 156 phr Zinkoxid (Weissiegel von Brüggemann), 67 phr Schwefelpulver, 67 phr MBTS (Vulcacit® DM/C Lanxess Deutschland GmbH), 36 phr eines Dithiophosphatbeschleunigers (Rhenocure® ZBOP/S von Rhein Chemie Rheinau GmbH) sowie 33 phr eines paraffinischen Weichmachers (Spindelöl R2, Shell). Zusätzlich enthält der Vernetzerbatch CB2 weitere Markierungssubstanzen jeweils mit einem Anteil von 33 phr: Carboneisenpulver CM standard grade (BASF, 7,9 g/ml), 2 lumineszierende Pigmente aus Europium/Dysprosium/Bor dotierten Strontiumaluminaten mit einer Dichte von 3,6 g/ml (PL Pigment MHG-4E und PL Pigment MHG-4B LanXi MinHui Photoluminescent Co., Ltd. Jeweils 3,6 g/ml) mit unterschiedlicher mittlerer Partikelgröße, Chromeisenoxid (Sicopal Schwarz K0095 BAS mit 5,2 g/ml), einem fluoreszierenden Naphthalimid (Hostasol Yellow 3G, 1,17 g/ml) und einem fluoreszierenden Thioindigoid Colorant (Hostasol Red 5B, Clariant, 1,6 g/ml). Der Anteil an Pulverchemikalien mit einer Dichte > 3 g/ml beträgt 43%. Die Dichte des Vernetzerbatches VB2 beträgt 1,79 g/ml und ist vergleichbar mit dem Vernetzerbatch 1 aus Ausführungsbeispiel 1.

[0066] In Abb. 2 ist der zeitliche Verlauf des Ultraschallsignals während der Extrusion der Grundmischung dargestellt. Wie in Ausführungsbeispiel 1 ist die Variation (Drift der Basislinie) während der Extrusion der Kautschukmischung geringfügig < 20 m⁻¹. Das Grundrauschen der Basislinie beträgt ca. 1 m⁻¹.

[0067] Es wurden 3 Messungen mit unterschiedlichen Dosiermengen an erfindungsgemäßigem Vernetzerbatch VB2 durchgeführt.

[0068] Bei Zufütterung (Pulseingabe) von 3,2 g VB2 wird ein Peak bei t = 3 min. mit einer Höhe von 210 m⁻¹ detektiert. Bei Zufütterung von 0,3 g VB 2 beträgt das Ultraschallsignal bei t = 10 min. ca. 30 1/m und nach Zufütterung von 1,7 g VB2 beträgt Ultraschallsignal bei t = 18 min. ca. 110 m⁻¹. Das Ultraschallsignal ist damit proportional der zudosierten Menge an Vernetzerbatch VB2. Mit Ultraschall kann damit die Menge an Vernet-

zerbatch in einer Kautschukmischung detektiert werden.

[0069] Im Vergleich von Abb. 1 und Abb. 2 zeigt sich zudem, dass bei gleicher Dosierung der Vernetzerbatche VB1 und VB2 die Dämpfung (Peakhöhe) für den Vernetzerbatch VB2 deutlich größer ist als diejenige von VB1. Selbst bei der geringen Zufütterung von 0,3 g VB 2 kann das Signal in Abb. 2 deutlich vom Basisliniendrift unterschieden werden. Die höhere Dämpfung des Vernetzerbatches VB2 kann dabei nicht auf eine unterschiedliche Dichte der beiden Vernetzerbatche zurück geführt werden. Der Unterschied zwischen der aus den Einzelkomponenten berechneten Dichte des VB1 mit 1,75 g/ml und des VB 2 mit 1,79 g/ml ist gering. Die Anteile an Pulverchemikalien mit einer Dichte > 3 g/ml sind mit 37% (nur ZnO) für VB1 und 43% (ZnO, Eisencarbonyl, Chromeisenoxid und dotierten Strontiumaluminaten) ebenfalls vergleichbar. Daher wird die höhere Dämpfung auf das Vorhandensein des Carbonyleisenpulvers mit einer Dichte von 7,9 g/ml zurückgeführt. Offensichtlich ist der Effekt von schweren Partikeln auf die Empfindlichkeit der Messmethode (Intensität des Ultraschallsignales) deutlich stärker ausgeprägt als bei den hier verwendeten weniger schweren Markierungssubstanzen.

Ausführungsbeispiel 3:

[0070] Wie in Ausführungsbeispiel 1 wird zunächst die Kautschukmischung KM zum Extruder zugefüttert. Ab dem Zeitpunkt $t = 0$ min. wird von der Zufütterung der Kautschukmischung auf die Zufütterung der vernetzbaren Kautschukmischung VKM gewechselt.

[0071] Die vernetzbare Kautschukmischung wurde vorab nach herkömmlichen Walzenverfahren hergestellt aus 161 phr der Kautschukmischung KM und 14,3 phr des Vernetzerbatches VB2. Die Mischzeit auf der Walze betrug dabei 10 min, sodass eine homogene Verteilung der Vernetzungschemikalien und der Markersubstanzen des Vernetzerbatches VB2 in der vernetzbaren Kautschukmischung sicher gestellt ist.

[0072] Der extrudierte Streifen wird wie in Ausführungsbeispiel 1 inline mit Hilfe zweier Ultraschallwandler analysiert. Der zeitliche Verlauf der Dämpfung des Ultraschalls durch den Extruderstreifen ist ab $t = 0$ min. sind in Abb. 3 dargestellt.

[0073] Zum Zeitpunkt $t = 0$ min. befindet sich noch die Kautschukmischung KM in der Messdüse. Ab dem Zeitpunkt $t = 1$ min. erreicht die vernetzbare Kautschukmischung VKM die Ultraschallmesskammer. Das Ultraschallsignal (Dämpfung) steigt an insbesondere aufgrund der vorhandenen Markierungssubstanzen im Vernetzerbatch VB2. Nach kurzer Zeit erreicht das Signal ein Plateau. Die Ultraschall-Messdüse ist vollständig mit der vernetzbaren Kautschukmischung gefüllt. Es wird kontinuierlich die vernetzbare Kautschukmischung zugefüttert. Das Ultraschallsignal bleibt zeitlich konstant. Es sind nur geringe Variationen im Bereich von ca. 10 bis 20 m^{-1} erkennbar entsprechend einer vernetzbaren Kautschukmischung, in der die Verteilung der Vernet-

zungsmittel und der Markierungssubstanzen homogen ist.

[0074] Nach Abschluss des Experimentes wird der extrudierte Streifen in 7 g Portionen unterteilt. Diese Proben wurden in einem Vulkameter MDR der Firma Alpha Technologies bei 160°C für 15 min. vulkanisiert. Die Bestimmung der Vulkameterkurven entspricht der offline Qualitätskontrolle bei der diskontinuierlichen Herstellung von vernetzbaren Kautschukmischungen. Aus den so bestimmten Vulkameterkurven wurde die Differenz $F_{\text{max}} - F_{\text{min}}$ des maximalen und des minimalen Drehmomentes ermittelt. Diese Differenz ist proportional des Anteils an Vernetzungsmittel. In Abb. 3 wurden die Werte $F_{\text{max}} - F_{\text{min}}$ der jeweiligen Proben dem Zeitverlauf des Ultraschallsignales zugeordnet. Zunächst ($t < 1$ min.) ist $F_{\text{max}} - F_{\text{min}}$ nahe null, da die Kautschukmischung KM keine Vernetzungsmittel enthält. Ab $t \geq 1$ min. steigen die Werte $F_{\text{max}} - F_{\text{min}}$ an und erreichen ebenfalls ein Plateau. Der zeitliche Verlauf der Werte $F_{\text{max}} - F_{\text{min}}$ stimmt mit dem Ultraschallsignal überein. Die mittlere Streubreite für $F_{\text{max}} - F_{\text{min}}$ ist wie für eine homogene Verteilung der Vernetzungsmittel erwartet mit < 1 % sehr gering. Mit dem gleichen Verlauf der Kurven kann eindrucksvoll belegt werden, dass die erfindungsgemäßen Vernetzerbatches eine Inline-spektroskopischen Kontrolle der Vernetzermischung ermöglichen. Beide Messmethoden belegen die homogene Verteilung des Vernetzerbatches VB 2 in KM.

Ausführungsbeispiel 4

[0075] Wie in Ausführungsbeispiel 1 wird die Kautschukmischung KM extrudiert und die Dämpfungseigenschaften des Extruderstreifens mit zwei Ultraschallwandlern analysiert. Im Unterschied zu Ausführungsbeispiel 3 werden ab dem Zeitpunkt $t = 0$ min. zu der Kautschukmischung KM Granulen des Vernetzerbatches VB2 unregelmäßig zugefüttert. Da der Einwellenextruder nur eine geringfügige Mischwirkung aufweist, entsteht zwar eine vernetzbare Kautschukmischung VKM am Ausgang des Extruders, die Verteilung der Vernetzungsmittel ist jedoch aufgrund der geringen Mischwirkung und der unregelmäßigen Dosierung sehr heterogen.

[0076] Dies zeigt sich in Abb. 4. Hier ist die Dämpfung wieder gegen die Messzeit t aufgetragen. Zunächst werden bei Zufütterung $t < 1$ min. der homogenen Kautschukmischung KM nur geringe Variationen des Ultraschallsignales detektiert. Bei zusätzlicher unregelmäßiger Zufütterung ($t > 1$ min.) von Granulen des Vernetzerbatches VB2 steigt die Dämpfung entsprechend Ausführungsbeispiel 3, Abb. 3 zwar an, das Ultraschallsignal variiert jedoch sehr stark. Die Variation des Ultraschallsignales liegen im Bereich von ca. 80 m^{-1} , entsprechend einer stark inhomogenen Verteilung des Vernetzerbatches VB2 bzw. einer inhomogenen Verteilung der Markierungssubstanzen. Wird die Zufütterung des Vernetzerbatches VB2 gestoppt ($t > 18$ min), reduziert sich die Dämpfung des Signales. Es wird wieder die ursprüngliche Basislinie

der Kautschukmischung KM mit einer geringen Variation des Ultraschallsignales erhalten.

[0077] Wie in Ausführungsbeispiel 3 werden auch hier die Proben aus dem Extruderstreifen entnommen und bei 160°C für 15 min. vulkanisiert (Offline-Analyse). Die Werte aus den Vulkameterkurven $F_{\max}$ - $F_{\min}$ werden in Abb. 4 wieder dem zeitlichen Verlauf der Extrusion zugeordnet. Es zeigt sich, dass der zeitliche Verlauf der von $F_{\max}$ - $F_{\min}$ dem zeitlichen Verlauf des Ultraschallsignales entspricht. Die mittlere Streubreite der Werte für $F_{\max}$ - $F_{\min}$ zwischen $t = 1$ min und $t = 18$ min. ist deutlich größer als die Streubreite in der Werte $F_{\max}$ - $F_{\min}$ in Abb. 3 für die homogen beschleunigte Mischung.

[0078] Ausführungsbeispiel 4 zeigt im Vergleich mit Ausführungsbeispiel 3, dass mit Hilfe der inline-Ultraschallanalytik zwischen einer homogenen Verteilung und einer heterogenen Verteilung des Vernetzbatches VB2 unterschieden werden kann. Die hohe Empfindlichkeit der Messungen wird dabei durch die Markierungssubstanzen (bei VB2 insbesondere Eisenpulver) mit einer hohen Dichte > 3 g/ml gewährleistet. Die Ergebnisse mit der Ultraschall-Inline-Analytik korrelieren mit den Ergebnissen der Vulkameterkurven (herkömmliche offline-Qualitätskontrolle für beschleunigte Kautschukmischungen).

Patentansprüche

1. Vernetzerbatch enthaltend markierende, pulverförmige Substanzen mit einer Dichte größer 2 g/cm^3 .
2. Vernetzerbatch nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die markierenden Substanzen ausgewählt sind aus den Gruppen:
 - der Alkali- und Erdalkaliverbindungen,
 - der Verbindungen der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente,
 - der Verbindungen der Seltenen Erden,
 - der Schwermetallpulver
 - der gecoateten Metallpulver und/oder deren Verbindungen,
 - der Bleiverbindungen,
 - der anorganischen Bismutverbindungen,
 - der Metall-Carbide und/oder
 - der natürlich vorkommenden Mineralien.
3. Vernetzerbatch nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als markierende Substanzen Aluminate, Halogenide, Sulfate, Silikate, Carbonate, Oxide und/oder Sulfide des Cäsiums, Calciums, Strontiums und/oder des Bariums, Bariumsulfat, Bariumoxid, Bariumsulfid, Bariumsilikat, Strontiumaluminate, Zinkoxid, Zinksulfid, Titandioxid und/oder Zirkondioxid, Cerioxide und/oder Gadoliniumoxide, Carbonyleisenpulver, Tantalpulver, Wolframpulver, Goldpulver, Platinpulver und/oder

Iridiumpulver, phosphatiertes oder mit Siliziumdioxid gecoatetes Eisenpulver, Bleioxide und/oder Bleisulfide, Bismutoxide sowie Bismutsulfide, Wolframate, Wolframoxide und/oder- Wolframsulfide, Wolframcarbid und/oder Antimonit, Apatit, Albit, Argentit, Anglesit, Arsenkies, Baryt, Bleiglanz, Cassiterit, Dolomit, Feldspat, Flussspat, Molybdänglanz, Muskovit, Montmorillonit, Monazit, Magensit, Korund, Kryolith, Pyrit, Quarz, Rutil, Scheelit, Speerylith, Strontianit, Tamtalit, Uraninit, Vanadinit, Wismut, Wolframit, Wollastonit, Willemite, Zinnober und/oder Zirkon eingesetzt werden.

4. Vernetzerbatch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese als Vernetzungsmittel, Schwefel, Peroxide, Metalloxide, Fettsäuren, Dithiocarbamate, Thiurame, Thioharnstoffe, Mercaptobeschleuniger, Sulfenamide, Thiophosphat- und Dithiophosphat-Beschleuniger und/oder Guanidine enthalten.
5. Vernetzerbatch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser zusätzlich Binder, Stabilisatoren und/oder Füllstoffe und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel enthält.
6. Verfahren zur Herstellung eines Vernetzerbatches nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vernetzungsmittel mit den markierenden Substanzen, und gegebenenfalls zusätzlich Binder, Stabilisatoren und/oder Füllstoffe sowie gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln bei Temperaturen $\leq 100^\circ\text{C}$ miteinander vermischt werden.
7. Vernetzbaren Kautschukmischung enthaltend einen Vernetzerbatch nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
8. Verfahren zur Herstellung einer vernetzbaren Kautschukmischung, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Vernetzerbatch nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit einer diskontinuierlich hergestellten Grundmischung, die Kautschuk enthält, kontinuierlich vermischt werden.
9. Vernetzbaren Kautschukmischungen, erhältlich nach dem Verfahren nach Anspruch 8.
10. Verwendung der Vernetzerbatches nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Kontrolle der Verteilung der Vernetzungsmittel in der Kautschukmischung.

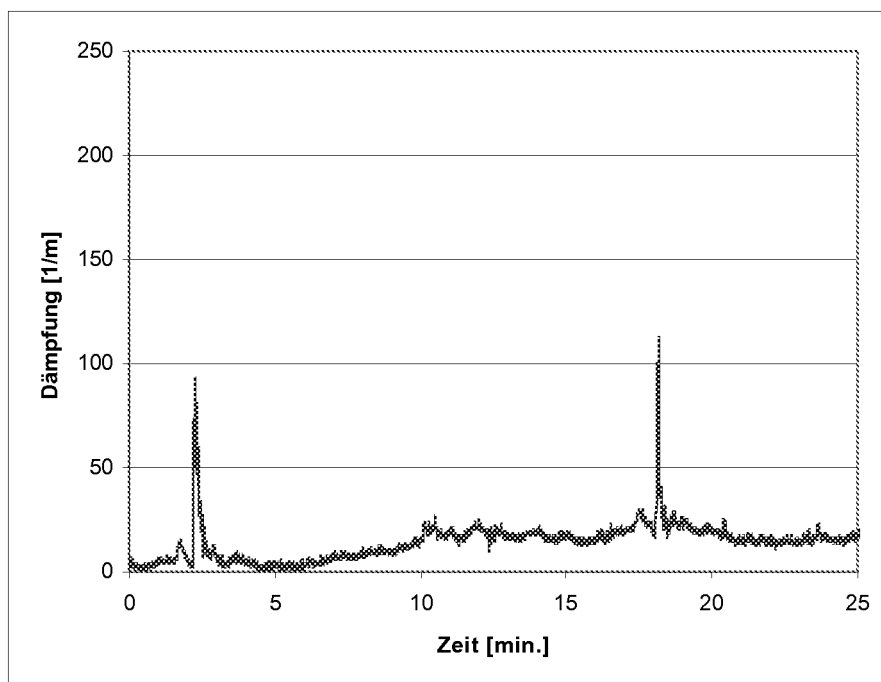


Fig.1:

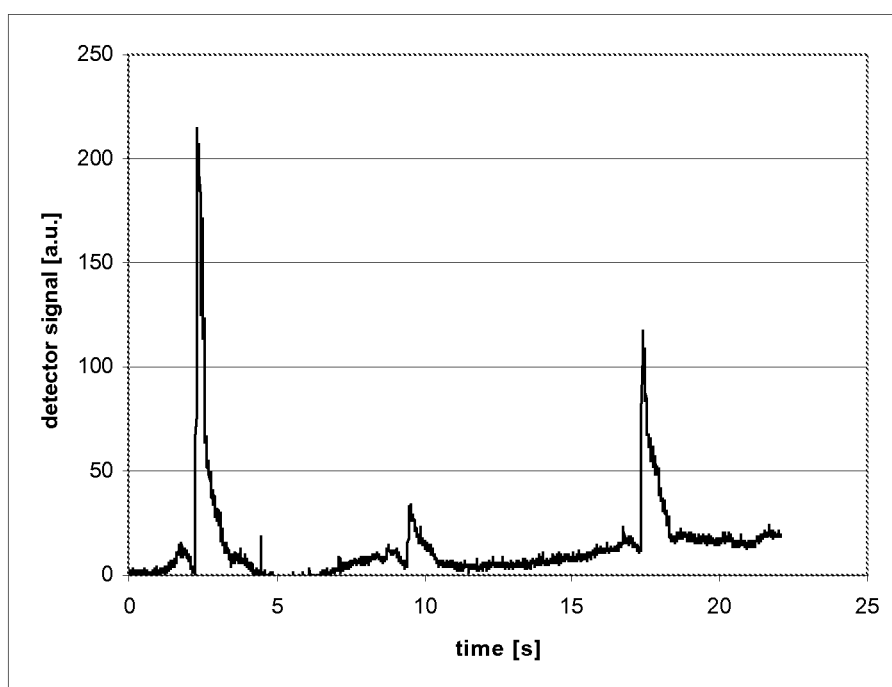


Fig. 2:

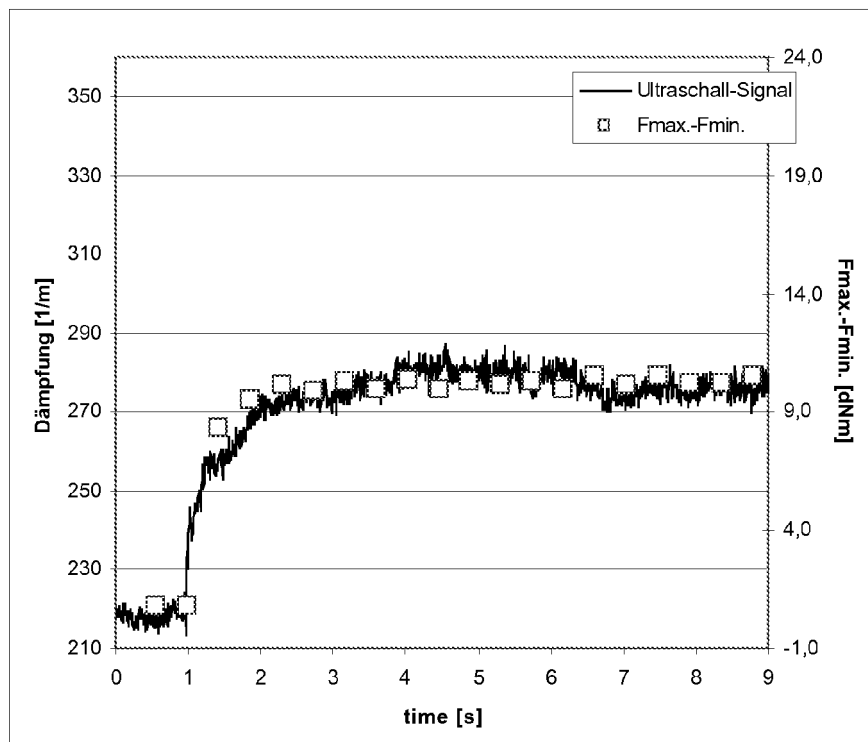


Fig. 3

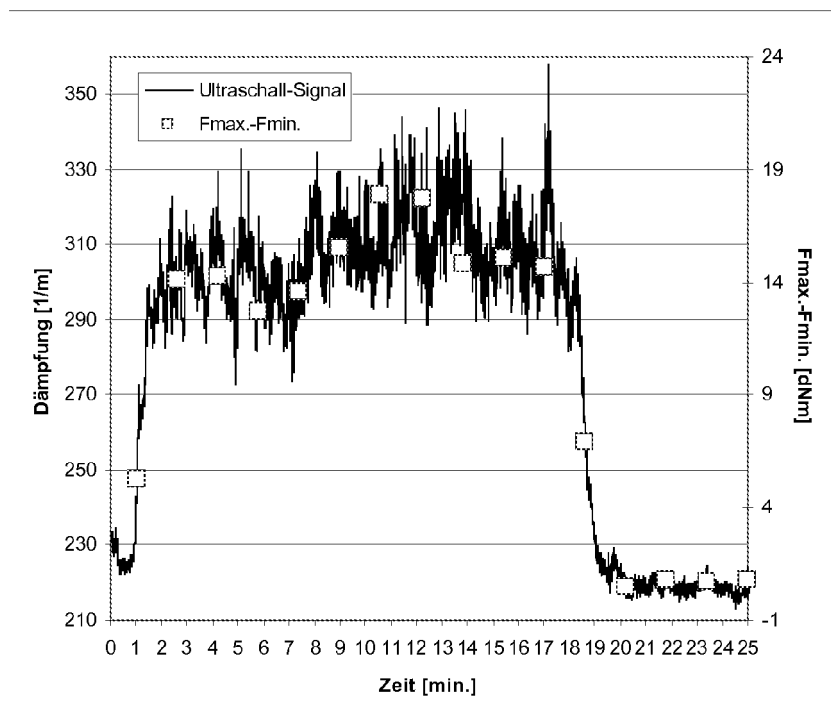


Fig. 4



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 09 17 3921

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2008/040670 A (AGFA GEVAERT [BE]; QUINTENS DIRK [BE]; LEENDERS LUC [BE]) 10. April 2008 (2008-04-10) * Ansprüche 1-28; Beispiele 1-116 *	1-10	INV. B29C55/00 B41M5/00
X	US 2007/088095 A1 (TAMAKI RYO [US] ET AL) 19. April 2007 (2007-04-19) * Ansprüche 1-31; Beispiele 1-16 *	1-10	
X	WO 02/03950 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 17. Januar 2002 (2002-01-17) * Ansprüche 1-10; Beispiele I-VIII *	1-10	
X	WO 00/53428 A (NASHUA CORP [US]) 14. September 2000 (2000-09-14) * Ansprüche 1-20; Beispiele 1-6 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B29C B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. Januar 2010	Prüfer Glomm, Bernhard
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 09 17 3921

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-01-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008040670 A	10-04-2008	EP 2074482 A1	01-07-2009
		EP 2080064 A1	22-07-2009
		EP 2074483 A1	01-07-2009
		WO 2008040696 A1	10-04-2008
		WO 2008040699 A1	10-04-2008
		WO 2008040701 A1	10-04-2008
		KR 20090082207 A	29-07-2009
		KR 20090077941 A	16-07-2009
		KR 20090093945 A	02-09-2009
		US 2008254396 A1	16-10-2008
		US 2008096143 A1	24-04-2008
		US 2008254397 A1	16-10-2008
		US 2008251181 A1	16-10-2008
US 2007088095 A1	19-04-2007	CN 101331175 A	24-12-2008
		EP 1945695 A2	23-07-2008
		JP 2009511737 T	19-03-2009
		KR 20080069175 A	25-07-2008
		WO 2007047294 A2	26-04-2007
WO 0203950 A	17-01-2002	AT 297189 T	15-06-2005
		AU 7328501 A	21-01-2002
		AU 2001273285 B2	24-03-2005
		CA 2415883 A1	17-01-2002
		CN 1444471 A	24-09-2003
		CZ 20030085 A3	18-06-2003
		DE 60111381 D1	14-07-2005
		DE 60111381 T2	04-05-2006
		EP 1299079 A2	09-04-2003
		ES 2243525 T3	01-12-2005
		JP 2004502714 T	29-01-2004
		JP 2006152005 A	15-06-2006
		JP 2007224049 A	06-09-2007
		JP 2007224050 A	06-09-2007
		MX PA03000261 A	26-01-2004
		US 2002106385 A1	08-08-2002
WO 0053428 A	14-09-2000	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 2009058041 W [0002] [0045]